

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080481

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C07F 7/08  
C09C 3/12

(21)Application number : 2000-269904

(71)Applicant : OKAMOTO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.09.2000

(72)Inventor : YAMAGUCHI KAZUO  
FUTAMI TATSUHIRO

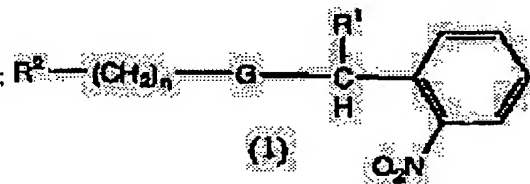
## (54) SILANE COUPLING AGENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silane coupling agent capable of introducing a carboxy group or a hydroxy group to the surface of a substrate.

**SOLUTION:** This silane coupling agent is a compound having a chloromethylsilyl group, a dichloromethylsilyl group or a trichlorosilyl group at one terminal, and an o-nitrobenzyloxy group, or an

-nitrobenzyloxy group in which one hydrogen of methylene is substituted, at the other terminal. The method for producing the material having the carboxy group or the hydroxy group is characterized in that the compound is reacted with a material having the hydroxy group, and the reacted material is irradiated with light. A compound represented by general formula (1) (wherein, G is O or COO; R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group; R<sup>2</sup> is a chlorodimethylsilyl group, a dichloromethylsilyl group or a trichlorosilyl group; and n is a positive integer) is cited as the preferable ester compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80481

(P2002-80481A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------------------|
| C 0 7 F 7/08              |      | C 0 7 F 7/08 | G 4 H 0 4 9             |
| C 0 9 C 3/12              |      | C 0 9 C 3/12 | J 4 J 0 3 7             |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-269904 (P2000-269904)

(22) 出願日 平成12年9月6日 (2000.9.6)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年5月12日  
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集49巻第4号」に発表

(71) 出願人 390026435

岡本化学工業株式会社

埼玉県蕨市中央2丁目6番4号

(72) 発明者 山口 和夫

東京都三鷹市中原1-9-1

(72) 発明者 二見 龍寛

神奈川県鎌倉市台5-4-33 東洋化学弥  
田社宅3-401

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外3名)

最終頁に続く

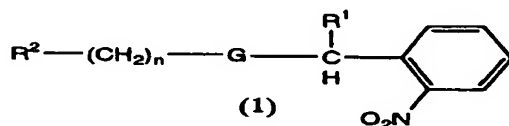
(54) 【発明の名称】 シランカップリング剤

(57) 【要約】

【課題】 材料表面にカルボキシル基やヒドロキシル基を導入できるシランカップリング剤を提供する。

【解決手段】 末端にクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有し、他の末端に $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物を提供し、ヒドロキシル基を有する材料と反応させ、光照射することを特徴とする。好ましいエステル化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【化1】



(上式中、GはO又はCOOを表し、R<sup>1</sup>は水素原子又は直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>はクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリ

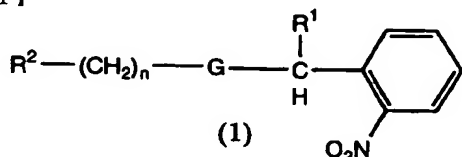
クロロシリル基を表し、nは正の整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 末端にクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有し、他の末端に  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物。

【請求項 2】 下記一般式 (1) で表される請求項 1 に記載の化合物。

## 【化 1】



(上式中、G は O 又は COO を表し、R<sup>1</sup> は水素原子又は直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> はクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を表し、n は 3 以上の整数を表す。)

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の化合物とヒドロキシル基を有する材料を反応させ、光照射することとを特徴する材料表面にカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

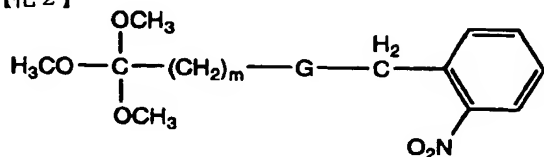
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、末端にクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有し、他の末端に  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物であって、シランカ

## 【0002】

【従来の技術】 カルボキシル基やヒドロキシル基を有するシランカップリング剤は、ケイ素に結合する塩素基やメトキシ基がカルボキシル基やヒドロキシル基に反応するため、知られていなかった。最近、本発明者らは、シランカップリング剤として、トリメトキシシリル基を有する  $\alpha$ -ニトロベンジルエステル誘導体である下記式で表される化合物等 (山口ら、Chem. Lett., 228-229, (2000))、及びトリメトキシシリル基を有する  $\alpha$ -ニトロベンジルーテルである下記式で表される化合物等 (山口ら、Polym. Prep. Jpn., 48, 2247-2248, (1999)) を合成し発表した。

## 【化 2】



(上式中、G が COO のとき m = 4 であり、G が O のとき m = 3 である。)

この化合物は、トリメトキシシリル基がシリカゲル等の表面に存するヒドロキシル基と反応し、表面上に付着する。その後、光を照射すると  $\alpha$ -ニトロベンジルーテル誘導体とのエステル結合が切れて当該表面にカルボキシル基を残し、あるいはエーテル結合が切れて当該表面にヒドロキシル基を残す。結果として、シリカゲル等の表面にカルボキシル基やヒドロキシル基を導入することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 トリメトキシシリル基を有する  $\alpha$ -ニトロベンジルエステル誘導体や、トリメトキシシリル基を有する  $\alpha$ -ニトロベンジルーテルは、シランカップリング剤としてその反応性に課題があり、材料表面のヒドロキシル基との結合反応、光照射によるエステル分解又はエーテル分解により、最終的に材料表面にカルボキシル基やヒドロキシル基を導入するまでにかなり時間を要する。そこで、本発明は、短時間に安定して材料表面にカルボキシル基やヒドロキシル基を導入できるシランカップリング剤を提供することを目的とする。

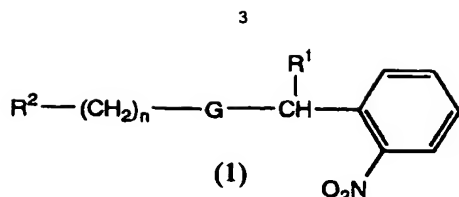
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、末端にクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有し、他の末端に  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物を提供し、ヒドロキシル基を有する材料と反応させ、光照射することとを特徴とする材料表面にカルボキシル基やヒドロキシル基を有する材料の製造方法を提供する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明は、末端にクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有し、他の末端に  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された  $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物を提供する。末端とは、一端程度の意味であり、主鎖の末端に限らず側鎖の末端であつてもよく、鎖の枝分かれ部分であつてもよく、二又は二以上存在するものであり広く解されるものである。 $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物としては、好ましくはエーテル化合物、エステル化合物が挙げられる。本発明は、好ましくは、下記一般式 (1) で表される化合物を提供する。

## 【化 3】



(上式中、GはO又はCOOを表し、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基を表し、R<sup>2</sup>はクロロジメチルシリル基又はトリクロロシリル基を表し、nは3以上の整数を表す。)

一般式(1)の化合物において、R<sup>1</sup>は、水素原子または直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくはエステル化合物(1ES)では光分解速度の点からメチル基でありエーテル化合物(1ET)では合成面から水素原子である。R<sup>1</sup>は特に限定されないが、炭素数が多くなると減圧蒸留が困難となり、その他の分離方法を用いる必要が生ずる。この場合、一般式(1)の化合物は加水分解しやすい性質を有するため、加水分解を避けるための工夫が必要となる。また、R<sup>1</sup>が大きいと材料表面にカップリングした場合、分子間の立体的な反撥が大きくなることに留意する必要がある。R<sup>2</sup>はクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を表す。nは、3以上の整数を表し、好ましくは3~15であり、より好ましくは3~10の整数である。nは特に限定されないが、nが大きくなるとR<sup>1</sup>の場合と同様に減圧蒸留が困難となる等の問題が生ずる。

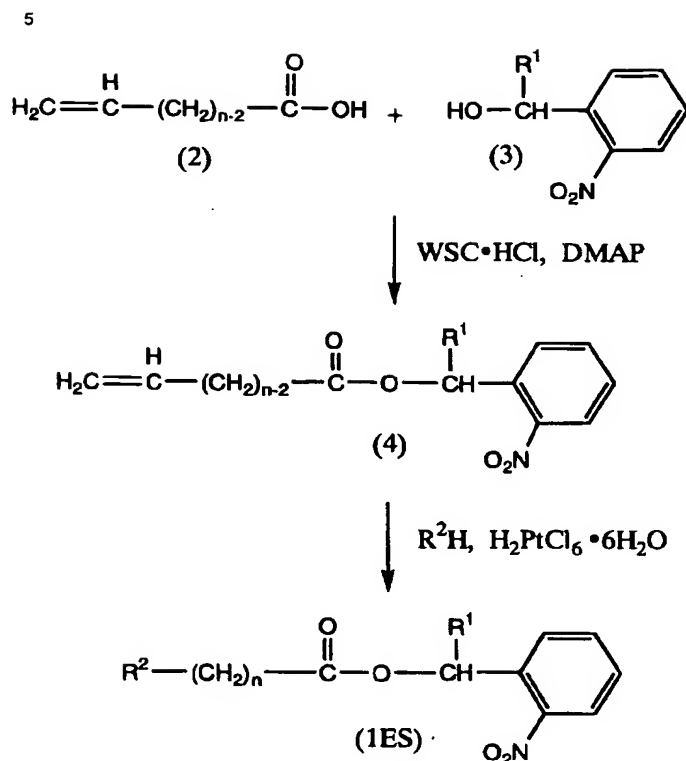
【0006】一般式(1)のエステル化合物(1ES)としては、特に好ましくは、5-(クロロジメチルシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(ジクロロメチルシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(クロ

4

ロジメチルシリル)ウンデカン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(ジクロロメチルシリル)ウンデカン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(トリクロロシリル)ウンデカン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(クロロジメチルシリル)ペンタン酸o-ニトロベンジル、5-(ジクロロメチルシリル)ペンタン酸o-ニトロベンジル、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸o-ニトロベンジル、11-(クロロジメチルシリル)ウンデカン酸o-ニトロベンジル、11-(ジクロロメチルシリル)ウンデカン酸o-ニトロベンジル、11-(トリクロロシリル)ウンデカン酸o-ニトロベンジルが挙げられる。一般式(1)のエーテル化合物(1ET)としては、特に好ましくは、3-(クロロジメチルシリル)プロピル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、3-(ジクロロメチルシリル)プロピル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、3-(トリクロロシリル)プロピル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、6-(クロロジメチルシリル)ヘキシル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、6-(ジクロロメチルシリル)ヘキシル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、6-(トリクロロシリル)ヘキシル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、3-(クロロジメチルシリル)プロピルo-ニトロベンジルエーテル、3-(ジクロロメチルシリル)プロピルo-ニトロベンジルエーテル、3-(トリクロロシリル)プロピルo-ニトロベンジルエーテル、6-(クロロジメチルシリル)ヘキシルo-ニトロベンジルエーテル、6-(ジクロロメチルシリル)ヘキシルo-ニトロベンジルエーテル、6-(トリクロロシリル)ヘキシルo-ニトロベンジルエーテルが挙げられる。

【0007】一般式(1)のエステル化合物(1ES)の製造方法の一例を以下に示す。

【化4】



【0008】一般式(1)のエステル化合物(1ES)は、例えば、二重結合を有するカルボン酸(2)と、*o*-ニトロベンジルアルコール誘導体(3)を反応させエステル(4)を生成し、該二重結合を塩化白金(IV)酸六水和物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を触媒として、クロロジメチルシラン又はジクロロメチルシラン又はトリクロロシランと反応させることにより得られる。エステルの生成は、例えば、WSC・HCl(WSCは水溶性カルボジイミドの略)であり、WSC・HClとしては1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミドハイドロクロライドが挙げられる。)と、DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)の存在下で行われる。また、エステル(4)は、二重結合を有するカルボン酸

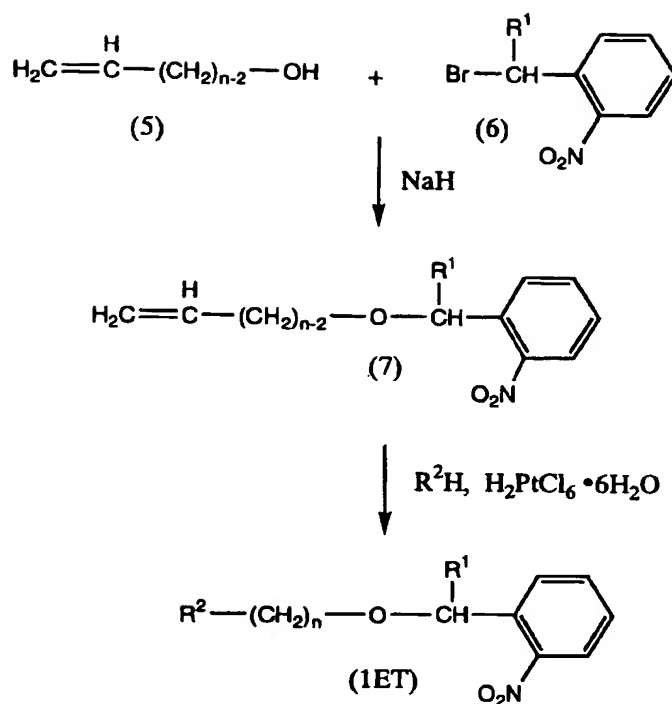
(2)を塩化チオニル( $\text{SOCl}_2$ )等を用いる公知の方法で酸塩化物とし、*o*-ニトロベンジルアルコール誘導体(3)とDMAPのような第三級アミンの存在下反応させることによって得ることもできる。*o*-ニトロベンジルアルコールは市販されており、メチレンの水素がアルキル基で置換された誘導体は、対応するケトンを水素化ホウ素ナトリウムで還元するなどの公知の方法で合成できる。一般式(1)のエステル化合物(1ES)の製造方法は、これに限らず、公知の方法が利用できる。

【0009】一般式(1)のエーテル化合物(1ET)の製造方法の一例を以下に示す。

【化5】

7

8

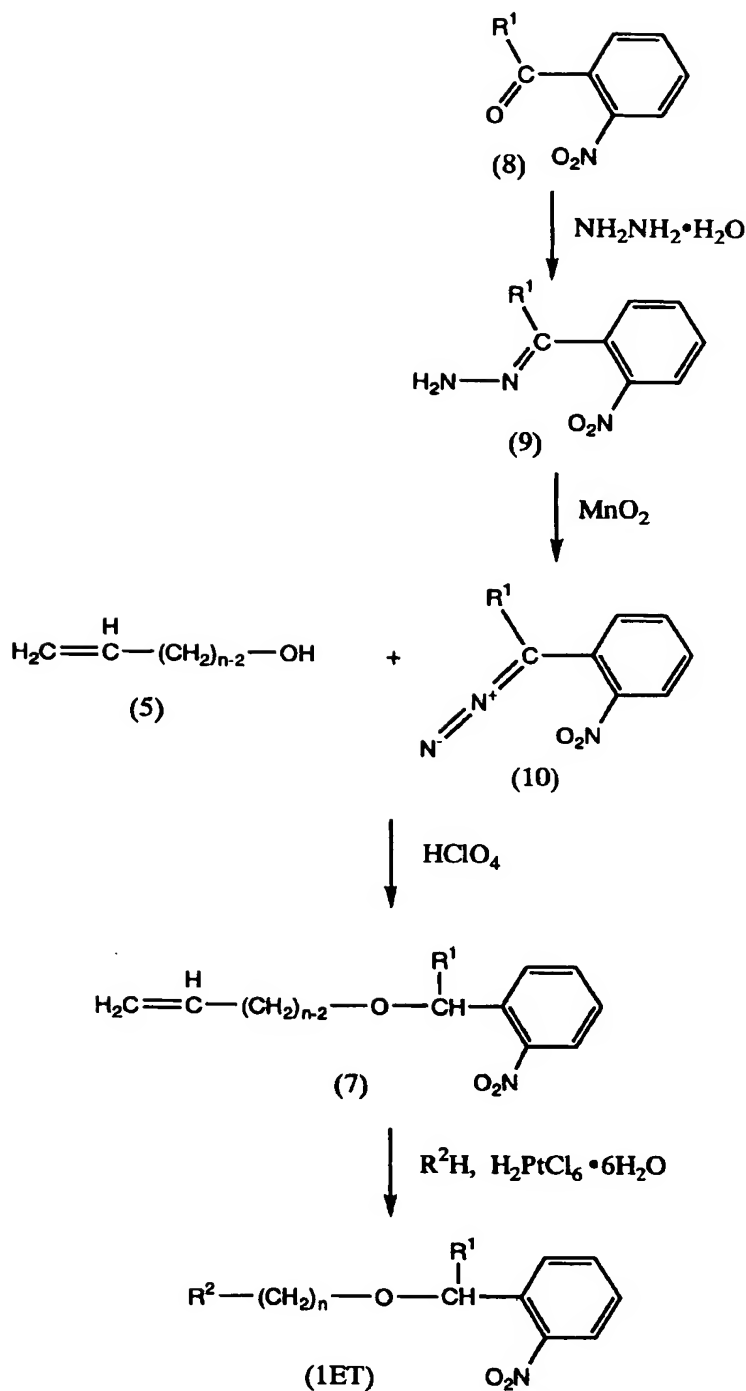


【0010】一般式(1)のエーテル化合物(1ET)は、例えばウィリアムソンのエーテル合成法を用いて、二重結合を有するアルコール(5)と、置換又は非置換 $\alpha$ -ニトロベンジルハライド(例えばブロミド)(6)を反応させエーテル(7)を生成し、該二重結合を塩化白金(IV)酸六水和物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を触媒として、クロジメチルシラン又はジクロロメチルシラン又はトリクロロシランと反応させることにより得られる。非置換 $\alpha$ -ニトロベンジルハライドは市販されており、置換 $\alpha$ -ニトロベンジルハライドは、例えば、対応するアルコ

ールから公知のハロゲン化(例えばプロモ化)で合成できる。

【0011】式(1ET)の合成に用いるエーテル(7)は、 $\alpha$ -ニトロベンズアルデヒド又はアルキル $\alpha$ -ニトロフェニルケトン(8)をヒドラジンと反応させ、二酸化マンガンを酸化してジアゾ化合物(10)とし、過塩素酸の存在下二重結合を有するアルコール(5)と反応させることによっても得られる。

【化6】



【0012】一般式(1)のエーテル化合物(1ET)の製造方法は、これらに限らず、公知の方法が利用できる。

【0013】ヒドロキシル基を有する材料は、反応できるヒドロキシル基が存在すれば特に限定されないが、ガラス、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、タルク、クレー、アルミニウム、鉄、マイカ、アスベスト、酸化チタン、酸化鉄等が挙げられ、好ましくは、ガ

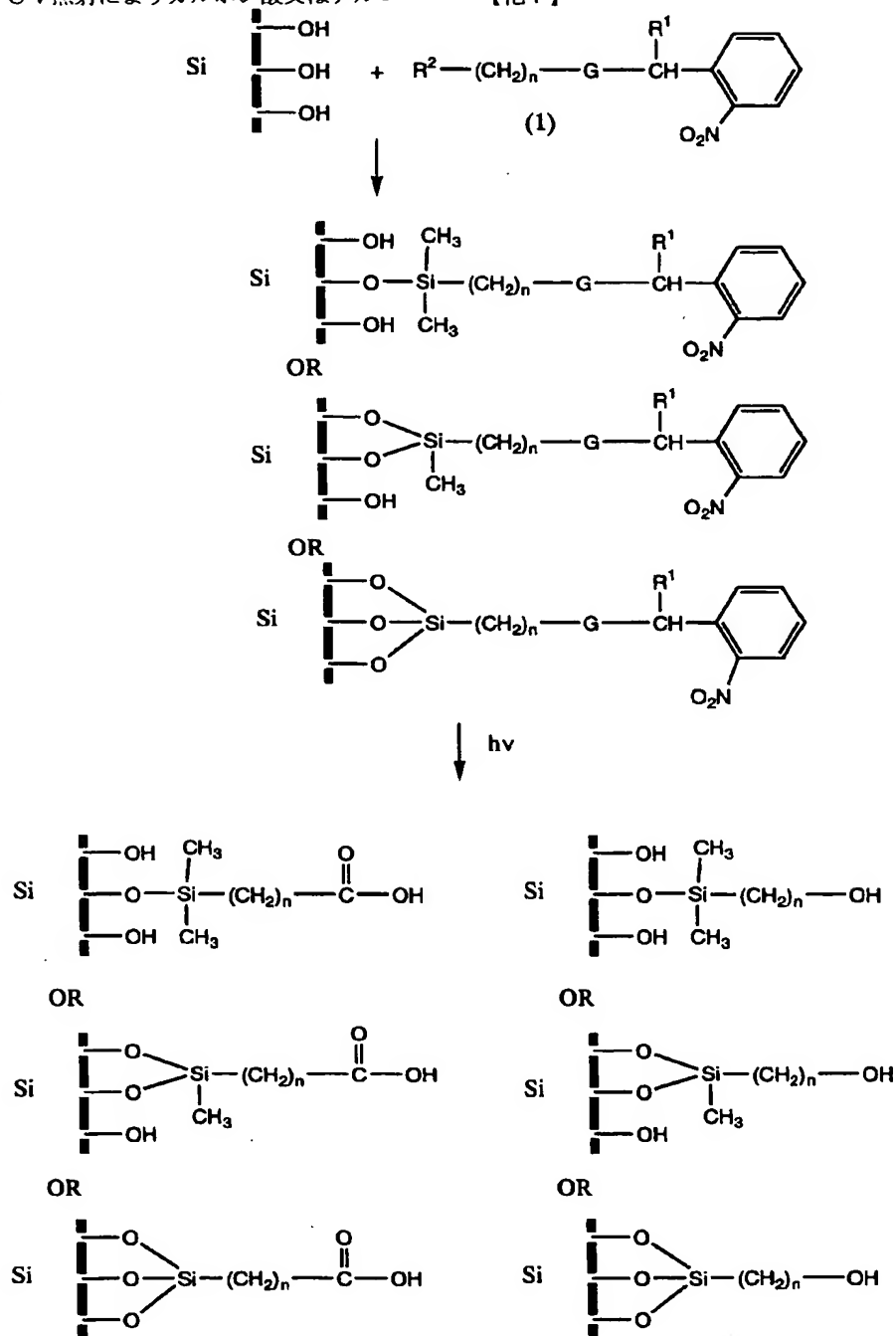
ラス、シリカ、アルミナ、タルク、クレー、アルミニウム、鉄、マイカ、特に好ましくは、ガラス、シリカ、アルミナである。詳しくは、エヌ・ティー・エヌ社「表面処理技術ハンドブック」等を参照されたい。これらの材料の形状は、特に限定されず、シリカ粉等の粉状物、シリコンウェハ等の板状物であってもよい。

【0014】ヒドロキシル基を有する材料としてシリコンウェハを例にとれば、一般式(1)の化合物は、以下

に示すように、シリコンウェハ表面のヒドロキシル基と反応して付着し、UV照射によりカルボン酸又はアルコ

ールに変換される。

【化 7】



【0015】一般式(1)の化合物において、ケイ素との結合を有する塩素原子の反応性により、ヒドロキシル基を有する材料の表面で、M-O-Si結合(Mは材料を表す。)を形成する。このシランカップリング剤を材料表面に付着させる手段は、特に限定されず、通常のシランカップリング剤による表面処理と同様である。例えば、材料が粉体の場合には、一般式(1)の化合物をベンゼン等の溶媒に溶解し、攪拌された粉状のシリカ表面

等に噴射したり、溶液中にシリカ等を入れ処理する方法が用いられる。材料がシリコンウェハ等の一定の形状を有する場合には、一般式(1)の化合物をベンゼン等の溶媒に溶解した溶液にシリコンウェハ等を投入し、還流又は室温での振動攪拌を行ったり、又は溶液を材料表面に薄く塗布することにより表面修飾を行うことができる。

【0016】材料表面に付着した一般式(1)の化合物



は、UV照射により、そのエステル結合が切れて材料表面にカルボキシル基を存在させたり、又はそのエーテル結合が切れて材料表面にヒドロキシル基を存在させることとなる。これは、エタノール等の溶媒中に分散させた粉体にUV照射したり、又はシリコンウェハ表面に直接UV照射すること等により行うことができる。材料表面での反応（表面修飾）と光照射を同時に行うと、光照射により生じたカルボキシル基やヒドロキシル基がシリル基と反応することとなり不都合である。UV照射は、通常の方法が用いられるが、一例を挙げれば、超高圧水銀ランプ（USH-500等）を光源とし、300nm以下の波長はバイレックス（登録商標）製ガラスフィルターでカットして5～60分間照射する。なお、UV照射による材料表面から置換又は非置換  $\alpha$ -ニトロベンジル基の消失は、FT-IRやXPS等を用い、トリメトキシシリル基を有する  $\alpha$ -ニトロベンジルエステル誘導体や  $\alpha$ -ニトロベンジルーエーテル誘導体を光照射した場合と同一の結果が得られることより確認される。詳しくは、前述の山口らの著である Chem. Lett., 228-229, (2000) 及び Polym. Prep. Jpn., 48, 2247-2248, (1999) を参照されたい。

【0017】一般式(1)の化合物は、材料表面のヒドロキシル基と反応する反応部としてクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有することを特徴とする。一般式(1)の化合物を、表面ヒドロキシル基との反応部としてトリメトキシシリル基を有する以外は全く同一であるシランカップリング剤と比較する。図1は、エステル型シランカップリング剤として、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル(一般式(1ES)において  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=SiCl_3$ ,  $n=4$ )を用いたサンプル(I)(正方形でプロット)と、5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチルを用いたサンプル(ii)(菱形でプロット)とを、シリコンウェハ表面への付着のために室温で振動攪拌処理したサンプル(中抜きでプロット)と還流で処理したサンプル(中黒でプロット)について、処理時間(反応時間)と照射後のサンプル表面の接触角をプロットしたものである。トリクロロシリル基を有するサンプル(I)では、室温で20分間の表面修飾を施したシリコンウェハは、還流条件で1時間の表面修飾を施したシリコンウェハと、その後の光照射後によって同様な接触角を与える。トリクロロシリル基の場合、還流条件で1時間以上反応させても接触角の変化はない(図示せず)ことから、室温でも20分以内に反応が終了したものと考えられる。一方、トリメトキシシリル基を有するサンプル(ii)では、室温で60分間の表面修飾でも還流条件1時間と同等の効果は得られなかった。図2は、エーテル型シランカップリング剤として、2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルーエーテル(一般式(1E

T)において  $R^1=H$ ,  $R^2=SiCl_3$ ,  $n=3$ )を用いたサンプル(II)(正方形でプロット)と、2-ニトロベンジル3-(トリメトキシシリル)プロピルーエーテルを用いたサンプル(ii)(菱形でプロット)とを、シリコンウェハ表面への付着のために室温で振動攪拌処理したサンプル(中抜きでプロット)と還流で処理したサンプル(中黒でプロット)について、処理時間(反応時間)と照射後のサンプル表面の接触角をプロットしたものである。エーテル型のカップリング剤も図1のエステル型と同様な結果を示す。図1と図2から判るように、トリクロロシリル基は、優れた反応性を示し、室温においても還流と同様な効果が与えるものであり、また、驚くことにトリクロロシリル基中のクロロは全くニトロベンジル基の光分解を阻害しない。これらは、本発明の化合物のカップリング剤としての顕著な効果である。

【0018】図3は、エステル型シランカップリング剤として、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル(一般式(1ES)において  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=SiCl_3$ ,  $n=4$ )を用いたサンプル(I)(菱形でプロット)と、エーテル型シランカップリング剤として、2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルーエーテル(一般式(1ET)において  $R^1=H$ ,  $R^2=SiCl_3$ ,  $n=3$ )を用いたサンプル(II)(正方形でプロット)とで表面修飾したシリコンウェハについて、光照射時間と接触角との関係を示すグラフである。エステル型とエーテル型においても、光照射の時間に対して類似する挙動を示すことが判る。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 1-(2-ニトロフェニル)エタノール(一般式(3)において $R^1=CH_3$ )の合成

500mlナスフラスコに2-ニトロアセトフェノン15.0g(91.0mmol)、メタノール250mlを入れ氷浴中で攪拌しながら、水素化ホウ素ナトリウム10.4g(274mmol)を少しずつ加えた。そのまま氷浴中で30分間攪拌し、室温で2時間攪拌した。これをエバポレーターで濃縮し、水200mlを加え30分攪拌した後、クロロホルム(200ml $\times$ 5)で抽出し、クロロホルム相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーターで濃縮し、減圧蒸留(90 $^{\circ}$ C/0.5mmHg)により黄色粘性液体13.9g(83.2mmol)を得た。収率91%。

$^1H$ NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ /TMS):  $\delta$  7.3-7.9 (m, 4H, アロマティック), 5.4 (m, 1H, メチン), 2.4 (d, 1H, ヒドロキシル), 1.6 (d, 3H, メチル)。IR (NaCl): 375  $cm^{-1}$  (OH), 1524 ( $NO_2$ ), 1349 ( $NO_2$ )。

#### 【0020】4-ペンテン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル(一般式(4)において $R^1=CH_3$ , $n=4$ )の合成

窒素置換した100mlナスフラスコに1-(2-ニト

ロフェニル) エタノール 11.8 g (70.4 mmol)、4-ペンテン酸 7.74 g (77.3 mmol)、DMAP 9.40 g (76.9 mmol)、無水 THF 10 ml を入れ、これを WSC・HCl 14.8 g (76.9 mmol)、無水 THF 100 ml の混合溶液に窒素気流下、氷浴中で滴下した。薄層クロマトグラフィー (TLC) で反応を確認しながら、室温で 2 日攪拌した。これをエバポレーターで濃縮し、水 100 ml と 2 N 塩酸 20 ml を入れ攪拌し、ヘキサン (200 ml × 5) で抽出し、ヘキサン相をエバポレーターで濃縮した。これに水 100 ml、5% 炭酸水素ナトリウム 100 ml を入れ攪拌し、酢酸エチル (200 ml × 3) で抽出し、酢酸エチル相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これをエバポレーターで濃縮し、湯せん (〜50℃) しながら真空乾燥を 2 時間行い、黄色の油状液体 16.4 g (65.9 mmol) を得た。収率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 7.3-8.0 (m, 4H, アロマティック), 6.3 (q, 1H, メチン), 5.7-5.9 (m, 1H, メチン), 4.9-5.1 (dd, 2H, メチレン), 2.4 (s, 4H, メチレン), 1.6 (d, 3H, メチル)。IR (NaCl): 1737 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1527 (NO<sub>2</sub>), 1351 (NO<sub>2</sub>)。EA (元素分析): C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>1</sub>O<sub>7</sub> に対する理論値 C 62.24, H 6.07, N 5.62; 実測値 C 62.60, H 6.15, N 5.42。

【0021】10-ウンデセン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル (一般式(4)において R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, n=10) の合成

窒素置換した 100 ml ナスフラスコに 10-ウンデセン酸クロライド 10.0 g (49.4 mmol)、無水 THF 20 ml を入れ、これに 1-(2-ニトロフェニル)エタノール 8.01 g (47.9 mmol)、DMAP 6.05 g (49.5 mmol)、無水 THF 40 ml の混合溶液を窒素気流下、氷浴中で滴下した。氷浴中で 1 時間、室温で 2 時間攪拌し TLC で 1-(2-ニトロフェニル)エタノールのスポットがなくなったことを確認した。これをエバポレーターで濃縮し、水 90 ml と 2 N 塩酸 10 ml を入れ攪拌し、ヘキサン (100 ml × 3) で抽出し、ヘキサン相をエバポレーターで濃縮した。これに水 50 ml、5% 炭酸水素ナトリウム 50 ml を入れ攪拌し、ヘキサン (100 ml × 3) で抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーターで濃縮し、湯せん (〜50℃) しながら真空乾燥を 2 時間行い、黄色の油状液体 15.5 g (46.5 mmol) を得た。収率 97%。

<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 7.3-8.0 (m, 4H, アロマティック), 6.3 (q, 1H, メチン), 5.6-6.0 (m, 1H, メチン), 4.9-5.1 (dd, 2H, メチレン), 2.3 (t, 2H, メチレン), 2.0 (m, 2H, メチレン), 1.6 (d, 3H, メチル), 1.6 (m, 2H, メチレン), 1.4 (m, 2H, メチレン), 1.3 (s, 8H, メチレン)。IR (NaCl): 1739 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1528 (NO<sub>2</sub>), 1351 (NO<sub>2</sub>)。

【0022】5-(クロロジメチルシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル (一般式(IES)において R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, n=4) の合成

窒素置換した 100 ml ナスフラスコに 4-ペンテン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル 2.03 g (8.14 mmol) とクロロジメチルシラン 1.24 g (13.1 mmol) と極少量の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O を入れ、窒素気流下で 2 時間攪拌した。その後、減圧蒸留を行い精製した。沸点 156~170℃/0.25 mmHg、収量 2.22 g (6.46 mmol)、収率 79%。

<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 7.4-8.0 (m, 4H, アロマティック), 6.3 (q, 1H, メチン), 2.3 (t, 2H, メチレン), 1.6 (d, 3H, メチル), 1.2-1.5 (m, 4H, メチレン), 0.9 (t, 2H, メチレン), 0.4 (s, 6H, メチル)。IR (NaCl): 1738 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1528 (NO<sub>2</sub>), 1350 (NO<sub>2</sub>)。EA: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub> に対する理論値 C 52.39, H 6.45, N 4.07; 実測値 C 52.09, H 6.43, N 3.94。

【0023】5-(トリクロロシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチルの合成 (一般式(IES)において R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=SiCl<sub>3</sub>, n=4)

窒素置換した 100 ml ナスフラスコに 4-ペンテン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル 2.60 g (10.4 mmol) とトリクロロシラン 1.71 g (12.6 mmol) と極少量の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O を入れ、窒素気流下で 1 時間攪拌した。その後、減圧蒸留を行い精製した。沸点 140~165℃/0.3 mmHg、収量 3.41 g (8.27 mmol)、収率 79%。

<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 7.4-8.0 (m, 4H, アロマティック), 6.3 (q, 1H, メチン), 2.4 (t, 2H, メチレン), 1.6 (d, 3H, メチル), 1.5-1.8 (m, 4H, メチレン), 1.4 (t, 2H, メチレン)。IR (NaCl): 1738 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1528 (NO<sub>2</sub>), 1351 (NO<sub>2</sub>)。EA: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub> に対する理論値 C 40.59, H 4.19, N 3.64; 実測値 C 40.17, H 4.01, N 3.49。

【0024】4-ペンテン酸クロリドの合成

100 ml ナスフラスコに、4-ペンテン酸 3.76 g (37.6 mmol)、塩化チオニル 4.00 ml (55.6 mmol) を入れ、窒素気流下で 3.5 時間還流した。蒸留 (b.p. 118℃) により精製し、無色の液体 3.42 g (28.9 mmol) を得た。収率 77%。

<sup>1</sup>H NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 5.6-6.0 (m, 1H, メチン), 5.1 (dd, 2H, メチレン), 3.0 (t, 2H, メチレン), 2.5 (q, 2H, メチレン)。

【0025】4-ペンテン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル (一般式(4)において R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, n=4) の合成 (酸化クロリド経由)

窒素置換した 100 ml ナスフラスコに 1-(2-ニトロフェニル)エタノール 3.30 g (19.7 mmol)、無水 THF 10 ml、DMAP 2.47 g (20.2 mmol)

ol)を入れた。これに4-ペンテン酸クロリド2.03 g (20.3 mmol)、無水THF 15 mlを氷浴中で滴下した。薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を確認しながら室温で7日間攪拌した。これをエバポレーターで濃縮し、水100 mlを加え30分間攪拌し、酢酸エチル(100 ml×5回)で抽出し、酢酸エチル相をエバポレーターで濃縮した。5%炭酸水素ナトリウム100 mlで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=6:1)で精製し黄色液体3.14 g (12.6 mmol)を得た。 $R_f=0.45$ 、収率64%。

$^1\text{H NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.3-8.0 (m, 4H, アロマティック), 6.3 (q, 1H, メチン), 5.7-5.8 (m, 1H, メチン), 5.0 (dd, 2H, メチレン), 2.4-2.6 (m, 4H, メチレン), 1.6 (d, 3H, メチル)。

【0026】5-(トリクロロシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチルを用いたシリコンウエハの表面修飾

得られた5-(トリクロロシリル)-ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチルの無水ベンゼン溶液に、シリコンウエハを投入し、窒素雰囲気下で還流(1時間)又は室温で振動攪拌(1時間)して、表面修飾を行った。得られた修飾ウエハをクロロホルムで10分間超音波洗浄し、超高压水銀灯(500 W)を光源としてバイレックスガラスフィルターを通して所定の時間光照射し表面をカルボキシル基に変換した。接触角計(協和界面科学社製CA-A)を用い、液滴法(静的接触角)、JIS R 3257:99に基づき、それぞれのウエハの接触角を測定し、表面状態の変化を評価した。比較例として、5-(トリメトキシシリル)-ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチルを用い、同様にしてシリコンウエハの表面修飾を行った。反応時間と接触角との関係を図1に示す。

【0027】アリル2-ニトロベンジルエーテル(一般式(7)において $R^1=\text{H}$ ,  $n=3$ )の合成

窒素置換したナスフラスコ中で60%水素化ナトリウム(50.0 mmol)を無水ヘキサンで洗浄し油分を取り除いた。氷浴中、窒素気流下でアリルアルコールを滴下し、さらにアリルアルコールに溶解した2-ニトロベンジルブロミド(32.4 mmol)の溶液を滴下し、室温で一晩攪拌した。アリルアルコールは合計で1860 mmol用いた。エバポレーターで濃縮し、2規定の塩酸で洗浄し、クロロホルムで抽出し、クロロホルム相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。減圧蒸留により精製を行った。沸点72°C/0.2 mmHg、収量21.2 mmol、収率66%。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.9-6.0 (m, 1H, メチン), 5.2-5.4 (dd, 2H, メチレン), 4.9 (s, 2H, メチレン), 4.1 (d, 2H, メチレン)。IR (NaCl): 1526  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 134

4 ( $\text{NO}_2$ )。EA:  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_1\text{O}_3$ に対する理論値 C 62.17, H 5.74, N 7.25; 実測値 C 61.63, H 5.63, N 7.27。

【0028】5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテル(一般式(7)において $R^1=\text{H}$ ,  $n=6$ )の合成

5-ヘキセン-1-オール(138 mmol)、2-ニトロベンジルブロミド(5.0 mmol)、60%水素化ナトリウム(7.7 mmol)を使用し、アリル2-ニトロベンジルエーテルの合成と同様の方法で、5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテルを合成した。なお、過剰なアルコールを減圧留去により取り除きシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=10:1)による精製を行った。 $R_f$ 値0.46、収量3.2 mmol、収率64%。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.8-5.9 (m, 1H, メチン), 5.0-5.1 (dd, 2H, メチレン), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 2.1 (m, 2H, メチレン), 1.7 (m, 2H, メチレン), 1.5 (m, 2H, メチレン)。IR (NaCl): 1526  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1344 ( $\text{NO}_2$ ), 1112 (COC)。

【0029】9-デセニル2-ニトロベンジルエーテル(一般式(7)において $R^1=\text{H}$ ,  $n=10$ )の合成 9-デセン-1-オール(861 mmol)、2-ニトロベンジルブロミド(32

4 mmol)、60%水素化ナトリウム(50.0 mmol)を使用し、アリル2-ニトロベンジルエーテルの合成と同様の方法で、9-デセニル2-ニトロベンジルエーテルを合成した。なお、過剰なアルコールを減圧留去により取り除きシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=8:2)による精製を行った。 $R_f$ 値0.42、収量11.2 mmol、収率34%。

$^1\text{H NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.7-5.9 (m, 1H, メチン), 5.0-5.1 (dd, 2H, メチレン), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 1.5-2.1 (m, 14H, メチレン)。

【0030】2-ニトロアセトフェノンのヒドラゾンの合成

J.W. Walkerらの方法に従って合成した。200 mlナスフラスコに2-ニトロアセトフェノン5.0 g (30 mmol)、ヒドラジン-水和物3.4 g (69 mmol)、氷酢酸2.0 ml (35 mmol)、エタノール60 mlをいれ、3時間還流した。エバポレーターで濃縮し、水30 mlを加えた後、クロロホルム(30 ml×4)で抽出し、水(30 ml×3)で洗浄した。クロロホルム相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーターで濃縮し、減圧蒸留により黄色油状の2-ニトロアセトフェノンのヒドラゾン4.3 g (24 mmol)を得た。収率78%。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.3-8.2 (m, 4H, アロマティック), 5.4及び4.8 (3.3:1, br, 2H, アミン), 2.2及び2.1 (3.3:1, s, 3H, メチル)。IR (NaC

1): 1525  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1349 ( $\text{NO}_2$ ).

**【0031】 1-(2-ニトロフェニル)ジアゾメタンの合成**

J.W. Walkerらの方法に従って合成した。100mlナスフラスコに2-ニトロアセトフェノンのヒドラゾン0.73g (3.1mmol)、クロロホルム40mlをいれた。ドラフト内で二酸化マンガン2.2g (24mmol)をいれ、室温で15分間攪拌した。濾過し二酸化マンガンを取り除いた後、0.1M炭酸水素ナトリウム100mlで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、0.08Mクロロホルム溶液として1-(2-ニトロフェニル)ジアゾメタン約40ml (3.1mmol)を得た。濃度は、反応が100%進行していると仮定して計算した。単離はせず、溶液のまま次の反応に用いた。

**【0032】 5-ヘキセニル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテル (一般式(7)において $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $n=6$ ) の合成**

氷浴中で500mlナスフラスコに5-ヘキセン-1-オール4.00g (40.0mmol)と70%過塩素酸を触媒量(10滴)に加え攪拌した。1-(2-ニトロフェニル)ジアゾメタン(30.3mmol)の0.2Mクロロホルム溶液150mlを滴下し、室温で一晩攪拌した。エバポレーターで濃縮した後、シリカゲルカラム(ヘキサン:酢酸エチル=8:1)により精製し、真空乾燥して5-ヘキシル1-(2-ニトロフェニル)エチルエーテルを得た。収量3.51g (14.1mmol)、収率47%。

$^1\text{H NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.6-7.9 (m, 4H, アロマティック), 5.6-5.8 (m, 1H, メチン), 4.9 (d, 2H, メチレン), 4.9 (q, 1H, メチン), 3.3 (t, 2H, メチレン), 2.0 (q, 2H, メチレン), 1.5 (d, 3H, メチル), 1.2-1.7 (m, 4H, メチレン)。

**【0033】 2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルエーテル (一般式(1ET)において $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{SiCl}_3$ ,  $n=3$ ) の合成**

窒素置換した10mlナスフラスコにアリル2-ニトロベンジルエーテル(8.9mmol)を入れ、トリクロロシラン(9.8mmol)、極少量の $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を入れた。窒素気流下、室温で15~30分間攪拌し、その後80~100℃で加熱攪拌した。減圧蒸留を行い精製した。沸点108℃/0.15mmHg、収量4.3mmol、収率49%。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 2.0 (m, 2H, メチレン), 1.6 (t, 2H, メチレン)。IR (NaCl): 1527  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1343 ( $\text{NO}_2$ )。EA:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_1\text{O}_3\text{Si}_1\text{Cl}_1$ に対する理論値 C 36.5, H 3.68, N 4.26; 実測値 C 36.15, H 3.81, N 3.84。

**【0034】 2-ニトロベンジル6-(トリクロロシリル)ヘキシルエーテル (一般式(1ET)において $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=$**

**$\text{SiCl}_3$ ,  $n=6$ ) の合成**

5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテル(5.9mmol)とトリクロロシラン(7.1mmol)を使用して、2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルエーテルの合成と同様の方法により2-ニトロベンジル6-(トリクロロシリル)ヘキシルエーテルを合成した。沸点145~150℃/0.2mmHg、収量3.6mmol、収率65%。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 1.4-1.7 (m, 10H, メチレン)。IR (NaCl): 1526  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1344 ( $\text{NO}_2$ )。EA:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_1\text{O}_3\text{Si}_1\text{Cl}_3$ に対する理論値 C 42.12, H 5.65, N 3.75; 実測値 C 42.82, H 5.65, N 3.75。

**【0035】 2-ニトロベンズアルデヒドのヒドラゾン (化合物(9)) の合成**

J.W. Walker, G.P. Reid, J.A. McCray and D.R. Trentham, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)に報告された方法、及び J.F. Wootton and D.R. Trentham, "Photochemical Probes in Biochemistry", ed. P.E. Nielsen, Kluwer Academic Publishers, p.277 (1989)に報告された方法を参考にして合成した。300mlナスフラスコに2-ニトロベンズアルデヒド12.1g (80.1mmol)、ヒドラジーン水和物8ml (156mmol)、エタノール160mlを入れ3時間還流した。エバポレーターで濃縮し、水100mlを加えた後、クロロホルム(100ml $\times$ 4)で抽出し、クロロホルム相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで濃縮し、クロロホルム-ヘキサンから再結晶して黄色結晶の2-ニトロベンズアルデヒドのヒドラゾン10.5g (63.6mmol)を得た。収率79%。

$^1\text{H NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  8.3 (s, 1H, メチン), 7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.9 (br, 2H, アミン)。

**【0036】 (2-ニトロフェニル)ジアゾメタン (化合物(10)) の合成**

J.W. Walker, G.P. Reid, J.A. McCray and D.R. Trentham, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)に報告された方法を参考にして合成した。500mlナスフラスコに2-ニトロベンズアルデヒドのヒドラゾン7.00g (42.4mmol)、無水塩化メチレンを205mlを入れた。ドラフト内で二酸化マンガン27.8g (281mmol)を入れ、室温で10分間攪拌した。濾過し二酸化マンガンを除いた後、0.1M炭酸水素ナトリウム200mlで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して0.2M塩化メチレン溶液として(2-ニトロフェニル)ジアゾメタン約205ml (42.4mmol)を得た。濃度は、反応が100%進行していると仮定して計算した。単離はせず、溶液のまま次の反応に用いた。

**【0037】 (2-ニトロフェニル)ジアゾメタンを用**

いた5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテル(一般式(7ET)において $R^1=H$ ,  $n=6$ )の合成

氷浴中で1000mlナスフラスコに5-ヘキセン-1-オール(55.5mmol)と70%過塩素酸を触媒量(18滴)に加え攪拌した。(2-ニトロフェニル)ジアゾメタン(42.4mmol)の0.1~0.2Mクロロホルム溶液を滴下し、室温で一晩攪拌した。炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、塩化メチレンで抽出し、塩化メチレン相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=8:1)により精製し、真空乾燥して5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテルを得た。 $R_f$  0.42、収量15.3mmol、収率36%。

$^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ /TMS):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.8-5.9 (m, 1H, メチン), 5.0 (dd, 2H, メチレン), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 2.1 (m, 2H, メチレン), 1.7 (m, 2H, メチレン), 1.5 (m, 2H, メチレン)。IR (NaCl): 1526  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ ), 1344 ( $NO_2$ ), 1112 (COC)。EA:  $C_{13}H_{17}N_1O_3$ に対する理論値 C 66.36, H 7.28, N 5.95; 実測値 C 66.16, H 7.35, N 5.78。

【0038】(2-ニトロフェニル)ジアゾメタンを用いた9-デセニル2-ニトロベンジルエーテル(一般式(7ET)において $R^1=H$ ,  $n=10$ )の合成

9-デセン-1-オール(24.6mmol)、70%過塩素酸2滴、(2-ニトロフェニル)ジアゾメタン(12.5mmol)を使用し、(2-ニトロフェニル)ジアゾメタンを用いた5-ヘキセニル2-ニトロベンジルエーテルの合成と同様な方法を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=8:2)により精製し、真空乾燥して9-デセニル2-ニトロベンジルエーテルを合成した。 $R_f$  0.42、収量1.8mmol、収率15%。

$^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ /TMS):  $\delta$  7.4-8.1 (m, 4H, アロマティック), 5.7-5.9 (m, 1H, メチン), 4.9-5.0 (dd, 2H, メチレン), 4.9 (s, 2H, メチレン), 3.6 (t, 2H, メチレン), 2.0-2.1 (m, 2H, メチレン), 1.6-1.7 (m, 2H, メチレン), 1.3-1.4 (m, 10H, メチレン)。

IR (NaCl): 1527  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ ), 1343 ( $NO_2$ )。EA:  $C_{17}H_{25}N_1O_3$ に対する理論値 C 70.07, H 8.65, N 4.81; 実測値 C 69.02, H 8.58, N 4.57。

【0039】2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルエーテルを用いたシリコンウェハの表面修飾

得られた2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルエーテルの無水ベンゼン溶液に、シリコンウェハを投入し、窒素雰囲気下で還流(1時間)又は室温で振動攪拌(30分間)して、表面修飾を行った。得られた修飾ウェハをクロロホルムで10分間超音波洗浄し、

超高圧水銀灯(500W)を光源としてパイレックスガラスフィルターを通して所定の時間照射し表面をカルボキシル基に変換した。接触角計(協和界面科学社製CA-A)を用い、液滴法(静的接触角)、JIS R 3257:99に基づき、それぞれのウェハの接触角を測定し、表面状態の変化を評価した。比較例として、2-ニトロベンジル3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテルを用い、同様にシリコンウェハの表面修飾を行った。反応時間と接触角との関係を図2に示す。

【0040】

【発明の効果】ヒドロキシル基と反応する反応部として末端にクロロジメチル基又はジクロロメチル基又はトリクロロ基を有し、他の末端に $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基又はメチレンの一つの水素が置換された $\alpha$ -ニトロベンジルオキシ基を有する化合物であるシランカップリング剤を用いると、照射により、材料表面にカルボキシル基又はヒドロキシル基を導入でき、当該表面を親水化できる。当該シランカップリング剤が、クロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有することにより、従来のトリメトキシシリル基を有するカップリング剤と比較して、照射時間の短縮、材料表面への付着条件も緩和される。また、クロロジメチルシリル基、ジクロロメチルシリル基、トリクロロシリル基とクロロ基の数の異なるカップリング剤を選択することにより、材料表面に付着できる面積をコントロールすることができる。さらに、照射された部分だけを親水化できる。例えば、シリコンウェハのような平面上の基板には、マスクをかけて照射すれば、特定の部位だけを親水化できる。

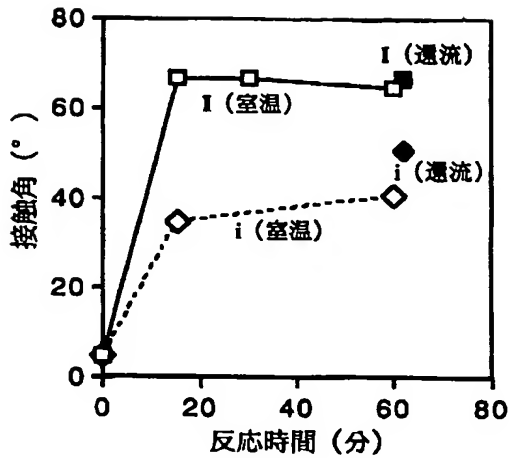
【図面の簡単な説明】

【図1】トリクロロシリル基を有するエステル型シランカップリング剤(I)(正方形でプロット)とトリメトキシシリル基を有するエステル型シランカップリング剤(ii)(菱形でプロット)を用いてシリコンウェハの表面修飾を行った一例であり、室温(中抜きでプロット)と還流(中黒でプロット)条件下での反応時間と接触角との関係を示すグラフである。

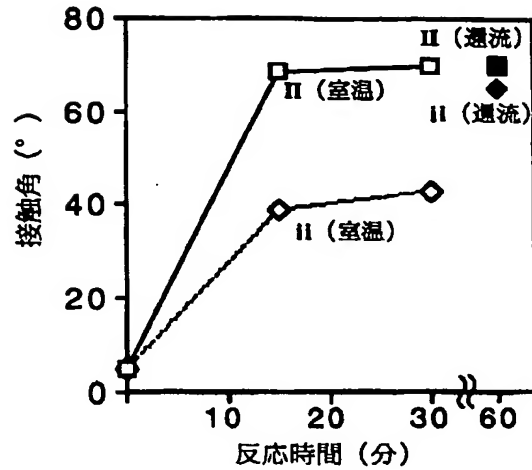
【図2】トリクロロシリル基を有するエーテル型シランカップリング剤(II)(正方形でプロット)とトリメトキシシリル基を有するエーテル型シランカップリング剤(ii)(菱形でプロット)を用いてシリコンウェハの表面修飾を行った一例であり、室温(中抜きでプロット)と還流(中黒でプロット)条件下での反応時間と接触角との関係を示すグラフである。

【図3】エステル型シランカップリング剤(I)(菱形でプロット)とエーテル型シランカップリング剤(II)(正方形でプロット)を用いて表面修飾を行ったシリコンウェハについて、照射時間と接触角との関係を示すグラフである。

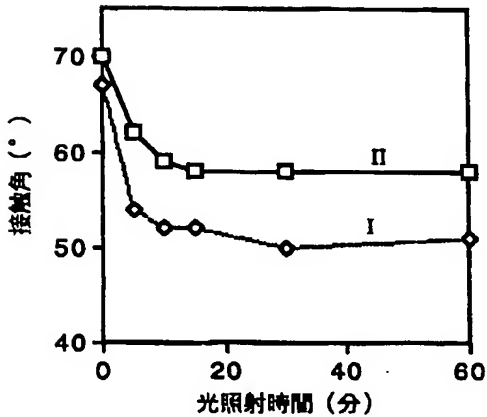
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年12月22日(2000.12.22)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】一般式(1)の化合物は、材料表面のヒドロキシル基と反応する反応部としてクロロジメチルシリル基又はジクロロメチルシリル基又はトリクロロシリル基を有することを特徴とする。一般式(1)の化合物を、表面ヒドロキシル基との反応部としてトリメトキシシリル基を有する以外は全く同一であるシランカップリング剤と比較する。図1は、エステル型シランカップリ

ング剤として、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチル(一般式(1ES)において $R^1=CH_3$ 、 $R^2=SiCl_3$ 、 $n=4$ )を用いたサンプル(I)(正方形でプロット)と、5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸1-(2-ニトロフェニル)エチルを用いたサンプル(ii)(菱形でプロット)とを、シリコンウェハ表面への付着のために室温で振動攪拌処理したサンプル(中抜きでプロット)と還流で処理したサンプル(中黒でプロット)について、処理時間(反応時間)とそのサンプル表面の接触角をプロットしたものである。トリクロロシリル基を有するサンプル(I)では、室温で20分間の表面修飾を施したシリコンウェハは、還流条件で1時間の表面修飾を施したシリコンウェハと同様な接触角を与える。トリクロロシリル基の場合、還

流条件で1時間以上反応させても接触角の変化はない

(図示せず)ことから、室温でも20分以内に反応が終了したものと考えられる。一方、トリメトキシシリル基を有するサンプル(i)では、室温で60分間の表面修飾でも還流条件1時間と同等の効果は得られなかった。図2は、エーテル型シランカップリング剤として、2-ニトロベンジル3-(トリクロロシリル)プロピルエーテル(一般式(IET))において $R^1=H$ 、 $R^2=SiCl_3$ 、 $n=3$ )を用いたサンプル(II)(正方形でプロット)と、2-ニトロベンジル3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテルを用いたサンプル(ii)(菱形でプロット)とを、シリコンウェハ表面への付着のために室温で振動扱

拌処理したサンプル(中抜きでプロット)と還流で処理したサンプル(中黒でプロット)について、処理時間(反応時間)とそのサンプル表面の接触角をプロットしたものである。エーテル型のカップリング剤も図1のエステル型と同様な結果を示す。図1と図2から判るように、トリクロロシリル基は、優れた反応性を示し、室温においても還流と同様な効果が与えるものであり、また、驚くことにトリクロロシリル基中のクロロは全くニトロベンジル基の光分解を阻害しない。これらは、本発明の化合物のカップリング剤としての顕著な効果である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ19 VQ29 VR22  
VR23 VR31 VR32 VU22 VU24  
VU34  
4J037 AA04 AA05 AA15 AA18 AA22  
AA25 AA26 AA27 AA30 CB23  
EE02 EE24